

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mario Petričević

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mario Petričević

UTJECAJ HRAPAVOSTI POVRŠINE NA SVOJSTVA
SAMOORGANIZIRAJUĆIH MONOSLOJEVA ORGANSKIH KISELINA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Dr. sc. Suzana Sopčić

Dr. sc. Zana Hajdari

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

Korozijsko djelovanje morskog okoliša štetno utječe na metalne konstrukcije, koje su sastavni dio svake industrije, te na taj način indirektno uzrokuje velike štete gospodarstvu. U današnje vrijeme razvijaju se nove metode zaštite metalnih konstrukcija, koje nisu štetne za morski okoliš i organizme u njemu. Jedna od tih metoda je modificiranje metalne površine tankim uređenim slojem organskih kiselina tzv. samoorganizirajućim monoslojem.

U ovome radu se kao građevna jedinica monosloja koristila stearinska kiselina, koja se uranjanjem nanosila na površinu nehrđajućeg čelika te legure bakra i nikla. Ta dva metalna materijala se zbog svojih kemijskih, fizičkih i metalurških svojstava često primjenjuju u morskom okolišu.

Cilj rada bio je ispitati utjecaj hrapavosti metalnih površina na adsorpciju stearinske kiseline i stvaranje kompaktnog i stabilnog samoorganizirajućeg monosloja. Uzorci metala različite hrapavosti sa nanesenim monoslojem stearinske kiseline podvrgnuti su elektrokemijskim ispitivanjima, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, linearne polarizacije i Tafelove ekstrapolacije.

Dobiveni rezultati pokazali su da se uređeniji monoslojevi stearinske kiseline stvaraju na manje hrapavim metalnim površinama.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, legura bakar nikal, korozija, hrapavost, samoorganizirajući monoslojevi, stearinska kiselina, morska voda, elektrokemijska ispitivanja

SUMMARY

Corrosivity of the marine environment has negative impacts on the metal structures that are the main component of every industry and thereby indirectly causes big losses to economy. Nowadays, new protection methods for metal constructions have been developed. Those methods are not harmful for a marine environment and its organisms. One of these methods is modification of metal surface with thin well ordered layer of organic acid, so called self-assembled monolayer.

In this work stearic acid was used as the monolayer building block, which was applied on the stainless steel and copper and nickel alloy surface by dip coating technique. These two metallic materials have been frequently used in marine environment because of their chemical, physical and metallurgical performances.

The aim of this work was to examine influence of roughness of metal surfaces on the stearic acid adsorption and the formation of compact and stable self-organized monolayer. Metal samples of different roughness with applied stearic acid monolayer were exposed to electrochemical examination by electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization and Tafel extrapolation method.

The final results showed that the ordered stearic acid monolayers were created on the less rough metal surfaces.

Key words: stainless steel, copper nickel alloy, corrosion, roughness, self-assembled monolayers, stearic acid, sea water, electrochemical examination

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Nehrđajući čelik	2
2.1.1. Podjela nehrđajućih čelika	3
2.2. Bakar	5
2.2.1. Legura bakra i nikla	5
2.3. Korozija.....	7
2.3.1. Podjela korozije.....	7
2.4. Zaštita od korozije.....	10
2.4.1. Elektrokemijske metode zaštite.....	10
2.4.2. Zaštita obradom korozivne sredine	10
2.4.3. Zaštita prevlakama i premazima	11
2.5. Samoorganizirajući monoslojevi.....	12
2.6. Stearinska kiselina	13
2.7. Metode ispitivanja korozijskih svojstava	14
2.7.1. Linearna polarizacija	15
2.7.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	17
2.7.3. Tafelova ekstrapolacija	19
2.8. Karakterizacija površine	21
2.8.1. Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom signala	21
2.8.2. Goniometrija – kontakti kut	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Priprema otopine	23
3.2. Priprema radnih elektroda.....	23
3.3. Formiranje monosloja	25
3.4. Korozijska ispitivanja	25
3.4.1. Elektrokemijska ispitivanja.....	25
3.4.2. Analiza površine	27
3.5. Ispitivani uzorci	28
4. REZULTATI.....	29
4.1 Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za nehrđajući čelik.....	29

4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za leguru bakra i nikla	35
4.3. Rezultati ispitivanja površinskih svojstava nehrdajućeg čelika	41
4.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furierovim transformacijama	41
4.3.2. Kontaktni kut	41
5. RASPRAVA	43
6. ZAKLJUČAK	45
7. LITERATURA	46
ŽIVOTOPIS	48

1. UVOD

Metalni materijali od davnina igraju veliku ulogu u čovjekovom životu. U današnje vrijeme moderna industrija ne bi mogla postojati bez metalnih materijala koji su nositelji i sastavni dio različitih postrojenja.

Veliki dio industrije nalazi se na priobalnom ili u morskom području ili ima neki doticaj s morskom vodom koja je jako korozivan i agresivan medij za većinu metalnih materijala. Jedni od rijetkih metalnih materijala koji su otporniji na djelovanje morske vode od ostalih jesu nehrđajući čelik te legura bakra i nikla.

Kako bi se dodatno zaštitili, koriste se inhibitori korozije koji su korisne, ali i u većini slučajeva toksične tvari te štete morskom okolišu i organizmima u njemu. U novije vrijeme otkriveni su samoorganizirajući monoslojevi kao nova metoda zaštite koja se do danas intenzivno istražuje i nalazi nova područja primjene.

Samoorganizirajuće monoslojeve čine dugolančane organske molekule koje imaju sposobnost samoorganizacije na čvrstim površinama, tvoreći pri tome kompaktnu barijeru nanometarskih dimenzija za difuziju kisika do površine metala.

U ovom radu proučavati će se utjecaj hrapavosti površine nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla na adsorpciju i stvaranje monosloja stearinske kiseline, pri čemu će se kao metoda nanošenja organskih molekula koristiti metoda uranjanja.

2. OPĆI DIO

2.1. Nehrđajući čelik ¹

Nehrđajući čelik poznatiji pod trgovačkim nazivom Inox i Prokrom je legura željeza koja sadrži najmanje 12% kroma. Kako bi se ispunio uvjet korozijske postojanosti, osim legiranja sa 12% kroma mora biti ispunjen uvjet postojanja homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture. Homogenost mikrostrukture osigurava jednak elektrodni potencijal cijele mase metala.

Veličina atoma kroma u leguri slična je veličini atoma kisika iz zraka te oni na površini legure formiraju stabilni, tanki zaštitni sloj debljine nekoliko atoma koji se naziva pasivni film. Ukoliko dođe do oštećenja zaštitnog sloja na bilo koji način, na mjestu oštećenja, u prisutnosti kisika, ponovo će se formirati oksidni sloj i time oporaviti izloženu površinu. Iz toga se može zaključiti kako korozijska otpornost nehrđajućih čelika ovisi o koncentraciji kisika u okolišu.

Moderni nehrđajući čelici u sebi sadržavaju nikal, molibden i titanij. Postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Odgovarajućom kombinacijom nikla i kroma razvijene su čelične legure otporne na djelovanje kiselina. Molibden u leguri osim korozijske postojanosti, poboljšava otpornost na jamičastu koroziju i omogućava lakše pasiviranje. Dodatkom titanija moguće je izbjeći pojavu interkristalne korozije u leguri.

Nehrđajući čelik zbog svog kemijskog sastava ima povećanu otpornost na koroziju. Ovisno o sastavu i okolini kojoj je čelik izložen, različito se korozijski ponaša te podliježe različitim oblicima korozijskih napada, primjerice interkristalne ili neke druge vrste korozije. Kako bi se korozija materijala od nehrđajućeg čelika svela na najmanju moguću mjeru, provodi se proces kemijskog pranja i pasivizacije. Tim se postupkom s površine materijala uklanja slobodno željezo, koje je glavni razlog korozije, ostale nečistoće te razni oksidi željeza i ostaci varenja oko zavaru koji onemogućuju stvaranje zaštitnog filma.

Iako pokazuju dobru otpornost na opću koroziju nehrđajući čelici su podložni jamičastoj (rupičastoj) koroziji. Rupice na nehrđajućem čeliku pojavljuju se u morskoj vodi, te u okolišu koji sadrži visoke koncentracije klora i broma. Poliranjem površine nehrđajućeg čelika može se

povećati otpornost prema jamičastoj koroziji. Također dobar učinak na otpornost rupičastoj koroziji postiže se legiranjem sa Cr, Mo i Ni. Ispravan odabir materijala je iznimno važan u prevenciji pojave jamičaste korozije. Jedan od načina provjere odabranog materijala je i testiranje, odnosno izlaganje materijala okolini. Također je moguće postići smanjenje sklonosti jamičastoj koroziji, smanjenjem agresivnosti korozijskog okoliša.

2.1.1. Podjela nehrđajućih čelika¹

Nehrđajući čelici dijele se prema nastaloj mikrostrukturi na feritne, austenitne, austenitno-feritne (dupleks čelici) i martenzitne čelike.

2.1.1.1. Feritni nehrđajući čelici¹

Feritni nehrđajući čelici sadrže 12-18% kroma i manje od 0,01% ugljika.

Relativno su mekani, magnetični, slabo su varljivi, skloni stvaranju krhke sigma faze. Slabo se deformiraju, ali imaju dobru obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih), skloni su lomu pri niskim temperaturama. Postojanost u kloridnim otopinama, kao što je morska voda im je loša, ali nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije. Otpornost na jamičastu koroziju se poboljšava dodatkom molibdena.

Navedeni nedostaci se uklanjaju ili smanjuju povišenjem udjela kroma i sniženjem udjela ugljika, te legiranjem s molibdenom i niklom (eventualno titanijem i niobijem). Svojstva se znatno poboljšavaju porastom čistoće feritnih čelika, pomoću suvremenih metoda rafinacije. Feritni nehrđajući čelici su sa ekonomskog stajališta prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika.

2.1.1.2. Austenitni nehrđajući čelici¹

Austenitni nehrđajući čelici sadrže 15-20% kroma, 7-20% nikla i 0,02-0,15% ugljika. Mogu sadržavati određene količine molibdena, titanija, niobija, tantala, koje uzrokuju pojavu ferita u mikrostrukturi, i dušika.

Glavna prednost im je otpornost na interkristalnu koroziju, a nedostatak je sniženje granice razvlačenja zbog manjeg udjela ugljika.

Nemagnetični su, imaju visoku žilavost, odličnu plastičnost, podnose veću napetost i deformacije tijekom zavarivanja nego li feritni nehrđajući čelici zbog svoje plošno centrirane kubične kristalne rešetke. Legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost

prema puzanju pri temperaturama iznad 600° C, također imaju dobra svojstva pri niskim temperaturama zbog postojanja austenitne strukture. Nisu skloni povećanju kristalnog zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja. Imaju vrlo dobru oksidacijsku i korozijsku otpornost.

Najčešće primjenjivani austenitni čelici su: AISI 304, AISI 304L, AISI 316, AISI 316L, AISI 316Ti, AISI 321, AISI 310S

2.1.1.3. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici¹

Dupleks čelici sadrže 22 - 24% kroma i 6 - 8% nikla. Posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu u kojoj je udio ferita 40 - 60%.

U pogledu korozije, dvofazna mikrostruktura donosi poboljšanje postojanosti prema napetostnoj koroziji u kloridnim otopinama i atmosferi sumporovodika, ali i negativno utječe na otpornost prema općoj koroziji.

Dupleks čelici: AISI XM-26, AISI 44LN, AISI DP3, AISI 3RE60, AISI 2205, AISI AL 2003, AISI 2304, AISI 2507

2.1.1.4. Martenzitni nehrđajući čelici¹

Martenzitni nehrđajući čelici za razliku od ostalih imaju veći udio ugljika, 0,2 - 1,0%, 12-18% kroma te mogu sadržavati i do 1,3% molibdena i 2,5% nikla.

Optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. Martenzitni nehrđajući čelici dijele se na:

- a) konstrukcijske, koji sadrže približno 0,25% ugljika
- b) alatne čelike, koji sadrže više od 0,3% ugljika.

Konstrukcijskim čelicima koji se koriste u industrijskim sustavima potrebna je dodatna zaštita, jer oni podliježu raznim oblicima korozijskih napada te se posebna pažnja pridodaje korozijskoj postojanosti, a kod alatnih prema otpornosti na abrazijsko trošenje.

2.2. Bakar

Zahvaljujući svojim fizikalnim i mehaničkim svojstvima, bakar je od davnina metal koji plijeni pažnju ljudske civilizacije. Zbog svoje karakteristične svijetlocrvene do crvenkastosmeđe boje pripada u skupinu obojenih metala. Izvanredna električna i toplinska vodljivosti te dobra mehanička svojstava kao što su velika žilavost i rastezljivost te kovkost omogućavaju široko područje upotrebe bakra.

Jedno od važnijih svojstava bakra je vrlo dobra korozijska postojanost. Dužim stajanjem na zraku potamni zbog nastanka oksida, a izlaganjem atmosferskom djelovanju nastaje poznata zeleno-bijela (malahit) do plavo-zelena patina, koja predstavlja zaštitni površinski sloj te ga štiti od daljnje oksidacije. Zbog nastalog zaštitnog sloja bakreni materijali mogu stajati u vodama bogatim kisikom bez većih oštećenja. Otpornost na koroziju izostaje samo u jako oksidirajućem mediju kada je moguće brzo otapanje bakra. Bakar tvori lako topive komplekse u amonijačnim i kloridnim otopinama.

Kod čistog bakra problem predstavlja jedino erozijska korozija uzrokovana strujanjem vodenih otopina pri velikim brzinama, koja se naziva "udarni napad" (eng. *impingement attack*).²

2.2.1. Legura bakra i nikla

Čisti bakar ima neka izvanredna svojstva koja omogućavaju njegovu primjenu, no ta primjena se dodatno proširuje legiranjem bakra. Među metalnim materijalima bakrene legure su jedne od važnijih zbog svojih raznovrsnih kemijskih, fizičkih, mehaničkih i metalurških svojstava.³ Najpoznatije legure bakra jesu legure bakra i cinka (mjedi), bakra i kositra (bronce) te legure bakra i nikla.

Svojstva legiranih elemenata definiraju područje uporabe, tako se za industrijske pogone i dijelove koji imaju doticaj sa morskom vodom najčešće koriste legure bakra i nikla (Cu-Ni) i aluminijske bronce.³

Legura bakra i nikla predstavlja binarni sustav sa potpunom mješljivošću u svim omjerima u čvrstom i kapljevitom stanju.³ Legiranjem bakra sa niklom poboljšavaju se mehanička svojstva

bakra i otpornosti na koroziju. Posebno se poboljšava otpornost na udarni napad pa se CuNi legure koriste za izradu dijelova gdje je potrebna otpornost na veći protok ili abraziju.

Cu-Ni legure dijele se prema sastavu na 90/10 Cu-Ni i 70/30 Cu-Ni, a ovisno o udjelu ostalih elemenata mogu biti: Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Mn, Cu-Ni-Sn i Cu-Ni-Fe-Mn. Dodatak željeza pridonosi otpornosti na udarne napade. Mangan u leguri služi kao deoksidator i desulfurizator. CuNi legura je kao i bakar otporna na vlagu, neoksidirajuće kiseline i plinove poput kisika, ugljikovog dioksida i sumporovog dioksida.

Dodatak nikla bakru poboljšava njegovu otpornost na koroziju i eroziju u svim prirodnim vodama. Dodana vrijednost otpornosti na biološko obrastanje čini materijal idealnim za primjenu u morskom i kemijskom okolišu za brodove, brodske trupove, postrojenja za desalinizaciju, opremu za izmjenjivače topline, cjevovode, platforme, kaveze za uzgajanje ribe itd. Otpornost na biološko obrastanje uzrokuju bakrovi ioni na površini koji je čine neprikladnom za većinu morskih organizama.⁴

Iako se legura bakra i nikla odlikuje dobrom korozijskom otpornošću u morskoj vodi, ona ipak podliježe određenim oblicima korozijskih napada pri većim brzinama protoka ili onečišćenjima sulfidima.

2.3. Korozija

Korozija je spontani proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala uzrokovan kemijskim, fizikalnim i biološkim agensima.² Pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije nužna je kako bi se spriječile ogromne štete koje korozija nanosi gospodarstvu.

2.3.1. Podjela korozije^{2,5}

Sa tehnološkog stajališta razlikuju se kemijska i elektrokemijska korozija koje se odvijaju prema različitim mehanizmima.

Kemijskoj koroziji podliježu metali pri izlaganju suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve pri čemu dolazi do oksidacije metala, odnosno stvaranja metalnog oksida koji tvori sloj na površini metala ili se odvaja od nje. Ona se također odvija pri povišenim temperaturama u prisutnosti agresivnih plinova kao što je H_2S , a može se odvijati i u slabo vodljivim organskim tekućinama.

Elektrokemijsku koroziju uzrokuje pojava korozijskih galvanskih članaka koji nastaju na metalnoj površini izloženoj vodljivom elektrolitu, tj. vodi i vodenim otopinama, talinama soli i hidroksida, vlažnom tlu te vlažnom zraku ili smjesi drugih plinova. Manje plemeniti dijelovi površine imaju ulogu anode na kojima se metal otapa u elektrolitu pri čemu višak oslobođenih elektrona putuju kroz metal prema plemenitijim dijelovima površine, koji imaju ulogu katode, gdje se vežu sa oksidansima iz okoline. Na ove primarne reakcije nadovezuju se sekundarne, koje u većini slučajeva daju čvrste produkte kao što je smjesa hidratiziranih željeznih oksida, hrđa. Neki čvrsti produkti, kao što je patina na bakru i bakrenim legurama, koče daljnju koroziju metala.

Korozijsko djelovanje razlikuje se također prema mjestu i obliku razaranja metalnog materijala. Opća korozija zahvaća cijelu površinu materijala, lokalna korozija zahvaća samo dijelove površine, interkristalna prodire u materijal uzduž granica zrna te transkristalna koja prodire kroz zrna. Korozija može biti potpomognuta mehaničkim, biološkim ili nekim drugim utjecajima koji ubrzavaju i uzrokuju dodatna oštećenja metalnih materijala.

Korozija se dijeli prema korozivnim sredinama na atmosfersku koroziju, koroziju u tlu, koroziju u elektrolitima, koroziju u suhim plinovima, koroziju u neelektrolitičkim tekućinama.

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, uzrokuju je kisik i vlaga iz zraka. Korozija metala u tlu ovisi o vrsti tla, sadržaju vlage u tlu, propusnosti kisika do metalne površine, kemijskom i biološkom sastavu tla, sadržaju topljivih iona, pH vrijednost tla i dr. Korozija u suhim plinovima uzrokovana je djelovanjem plina pri visokim temperaturama pri čemu na metalnim površinama nastaju metalni oksidi i drugi kemijski spojevi, ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze. Korozija u elektrolitima je elektrokemijska korozija, a dijeli se na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli.

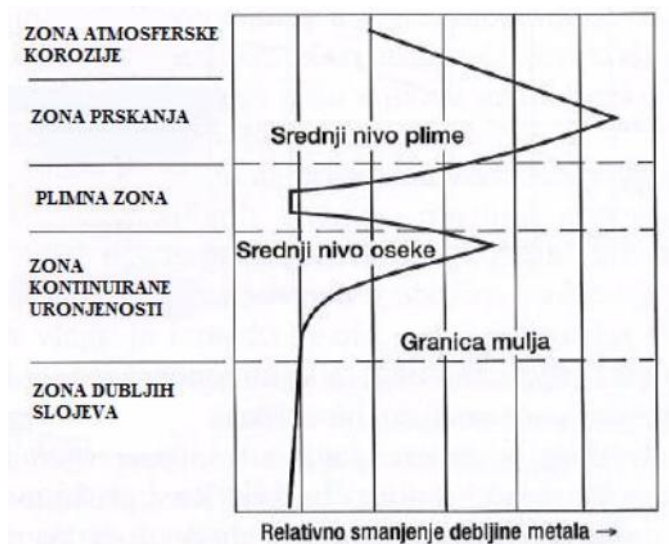
Korozija u neelektrolitičkim tekućinama je vrsta kemijske korozija, česta je u nafti i organskim otapalima. U prisutstvu vlage i anorganskih soli, kemijska korozija prelazi u intenzivnu elektrokemijsku koroziju.

2.3.1.1. Korozija u morskoj vodi

Morska voda je smjesa 96.5% čiste vode i 3.5% ostalih tvari kao što su soli i organske tvari. Morska voda je izrazito korozivan medij koji uzrokuje velike štete na metalima i metalnim konstrukcijama te time izravno šteti industriji i gospodarstvu.

Korozivno djelovanje uzrokovano je visokom električnom vodljivošću morske vode koju uzrokuje visoka koncentracija soli, ponajviše klorida. Također morska voda sadrži velike količine otopljenog kisika, čija količina ovisi o temperaturi te ima gotovo konstantnu i visoku pH vrijednost.⁶ Bogata je mikroorganizmima i organizmima koji mogu obrasti oko metalnih konstrukcija te tako izazvati mikrobiološku koroziju. Pojedini dijelovi morskog okoliša su onečišćeni i sadrže amonijeve i sulfidne ione koji potpomažu razne oblike korozije.

Morski okoliš može se podijeliti na pet dijelova, zona, koje se odlikuju različitim intenzitetom korozijskog djelovanja, to su zona atmosferske korozije, zona prskanja, plimna zona, zona kontinuirane uronjenosti i zona dubljih slojeva.⁶



Slika 1. Podjela morskog okoliša⁷

Brzina korozije metala ovisi o njegovom položaju u morskome okolišu, jer ovisno o zoni metal je izložen različitim čimbenicima korozije.

U atmosferskoj zoni na koroziju utječe vlažnost zraka, udio soli u zraku i moguće onečišćenje zraka. U zoni prskanja brzina korozije je najveća jer je metal izložen stalnom zapljuskivanju i isparavanju morske vode te se posljedično povećava koncentracija kloridnih iona na metalnoj površini, a svemu tome doprinosi i veliki dotok kisika. U zoni potpune uronjenosti brzina korozije se smanjuje tijekom vremena na približno konstantnu vrijednost, zbog nastanka zaštitnog sloja korozijskih produkata i biološkog obrastanja koji otežavaju difuziju kisika do površine metala.

Rijetki metalni materijali pokazuju otpornost prema korozijskom djelovanju morskog okoliša. Nehrdajući čelik, legure bakra i nikla, aluminijske bronce i legure bakra i berilija jesu jedni od tih materijala. Koji materijal će se koristiti ovisi o izvedbi i zahtjevima metalne konstrukcije.

2.4. Zaštita od korozije⁸

U svrhu sprječavanja gubitka konstrukcijske stabilnosti, a time i sigurnosti metalnih konstrukcija, provode se elektrokemijske metode zaštite, zaštite obradom korozivne sredine i zaštite prevlakama i premazima.

2.4.1. Elektrokemijske metode zaštite⁸

Elektrokemijskom zaštitom metal se održava u pasivnom stanju u području potencijala pasivacije (anodna zaštita) ili u imunom stanju pri potencijalima nižim od ravnotežnih kada metal ne korodira, odnosno kada korodira malom brzinom (katodna zaštita).

2.4.1.1. Anodna zaštita⁸

Anodnom polarizacijom ili kontaktom sa plemenitijim metalom, korozijski osjetljivi metal može se prevesti u pasivno stanje, odnosno stanje u kojemu je kemijski otporan poput plemenitih metala i u kojemu su njegove reakcije termodinamički moguće, ali usporene.

2.4.1.2. Katodna zaštita⁸

Katodnom polarizacijom se metalna konstrukcija dovede do potencijala pri kojem anodna reakcija prestaje ili se događa zanemarivo malom brzinom. Polarizacija se postiže na dva načina, djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje ili kontaktom šticehog metala s manje plemenitijim metalom koji se naziva žrtvovanom anodom. Na ovaj način željezo i čelik se štite anodnim protektorima od magnezija, aluminijsa i cinka, a bakar anodnim protektorima od željeza.

2.4.2. Zaštita obradom korozivne sredine²

U elektrolitu čijem djelovanju je izložen metal, postoje određene komponente koje agresivno djeluju na površinu metala i uzrokuju koroziju. Štetno djelovanje tih komponenata može se smanjiti primjenom odgovarajućih kemikalija, tzv. inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije definirani su kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u nekoliko kategorija: anorganski i organski; alkalni i neutralni; oksidirajući i neoksidirajući; hlapljivi i nehlapljivi.

Svaki inhibitor mora biti prisutan iznad određene kritične koncentracije u elektrolitu kako bi bio djelotvoran. Ukoliko je koncentracija inhibitora niža od kritične vrijednosti nastupiti će određena

korozija metala. Stoga se inhibitori dijele i prema sigurnosti na “sigurne” i “opasne”. Ako je koncentracija “sigurnog” inhibitora niža od kritične, korozija će se nastaviti sličnom brzinom kao i u elektrolitu bez inhibitora. Problem nastaje kada je koncentracija “opasnog” inhibitora niža od kritične jer tada dolazi do porasta brzine korozije, a često i do lokalizirane korozije pa takav inhibitor čini više štete na metalu nego li bez prisutnosti inhibitora.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: anodni, koji koče anodnu reakciju; katodni, koji koče katodnu reakciju te mješoviti, koji koče anodnu i katodnu reakciju.

Treba napomenuti kako su inhibitori korozije često tvari štetne za okoliš.

2.4.3. Zaštita prevlakama i premazima⁸

Najčešća metoda zaštite od korozije jesu metalne i nemetalne prevlake i organski premazi koji tvore fizičku barijeru između površine metala i agresivnog okoliša ili elektrolita. Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje ili mogu biti otpornije na koroziju od šticehog metala pa također djeluju kao fizička barijera. Nemetalne prevlake mogu biti oksidi, netopljive soli te keramike i organski premazi. Svaki premaz sastoji se od veziva, otapala, punila i pigmenata koji daju boju premazu. Premazi se mogu razvrstati s obzirom na broj komponenata, načinu sušenja, trajnosti itd.

2.5. Samoorganizirajući monoslojevi

Samoorganizirajući monoslojevi ili kraće SAM-ovi (eng. *self-assembled monolayers*) su visoko uređene molekularne strukture formirane spontanom fizikalnom adsorpcijom ili kemisorpcijom aktivnih površinskih tvari na čvrstu površinu.⁹ Kada se jednom adsorbiraju na površinu, molekule se same organiziraju zbog Van der Waalsovih interakcija između dugih alifatskih lanaca. Samoorganizacija omogućuje čvrstu vezu između supstrata i atoma ili jednog pola molekule i dodatne bočne interakcije između molekula u monosloju. U pravilu su to organske molekule koje se sastoje od dvije funkcionalne skupine i lanca koji ih međusobno povezuje. Jedna od tih skupina povezuje molekulu sa čvrstom površinom i naziva se glava molekule, odnosno adhezijska skupina. Općenito je prihvaćeno da je potrebna minimalna duljina lanca od 11 do 12 ugljikovih atoma za dobivanje usko pakiranih monoslojeva.¹⁰

Adhezijska skupina je funkcionalna skupina koja omogućuje jaku interakciju molekule sa metalom. Ta interakcija je u većini slučajeva kemisorpcija. Rep molekule, odnosno završna skupina molekule sadrži drugu funkcionalnu skupinu koja određuje fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine. Ta funkcionalna skupina se određuje ovisno o zahtjevu primjene, primjerice hidrofobna $-CH_3$ skupina najčešće se koristi u zaštiti od korozije. Veliki raspon funkcionalnih grupa samoorganizirajućih molekula omogućuje brojne modifikacije površine i primjenu na različitim površinama.¹¹

Jedan od glavnih nedostataka ovih sustava je toplinska, mehanička i oksidacijska nestabilnost.¹²

Proces depozicije SAM-ova na čvrstu površinu je jednostavan i jeftin, jer se filmovi formiraju spontano uranjanjem čvrstog supstrata u razrijeđenu otopinu otopljenih organskih molekula adsorbata. Također postoji i depozicija u parnoj fazi. Kod depozicije iz kapljevite faze mogu se pojaviti problemi, koji su kod parne faze izbjegnuti, a to su poteškoće u dopremanju organskih molekula do površine, nejednolika raspodjela te nepotpuno prekrivanje površine.

Zbog navedenih prednosti i jednostavnosti pripreme, samoorganizirajuće molekule se koriste u raznim područjima. U zaštiti od korozije SAM-ovi su pogodni zbog svojih brojnih prednosti, ali i debljine sloja kojeg formiraju (manji od 10 nm). Formirani uređeni sloj ima funkciju

nanopremaza koji se ponaša kao efikasna barijera između metala i agresivnog medija, ali se primjenjuju i kao inhibitori te ograničavaju kontakt metala s agresivnim medijem.

Čisti metali i metali prekriveni stabilnim slojem oksida predstavljaju idealne sustave za formiranje ovakvih slojeva. Do neuređenosti adsorbiranih slojeva dolazi na metalima kod kojih je površina prekrivenih nestabilnim, poroznim slojem oksida, jer na taj način površina bude nehomogena i nestabilna.

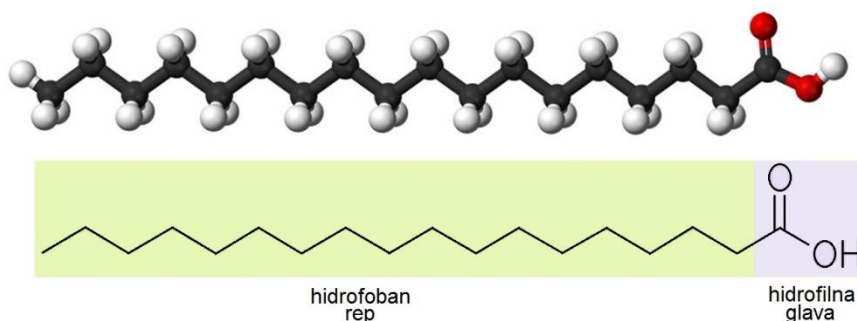
Karboksilne organske kiseline imaju sposobnost formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na površini metala i metalnih legura. Sa ekološkog stajališta su vrlo važne, jer se radi o spojevima koji nisu štetni za okoliš.¹³ Karboksilna skupina ima ulogu adhezijske skupine i može se vezati na površinu metala sa oba svoja kisikova atoma. Sama veza između karboksilnog iona i metalnih oksida najčešće nije izrazito jaka, zbog čega je i slabije otporna na hidrolizu u vodenom mediju. Ipak istraživanja su pokazala da sušenje kod povišenih temperatura može poboljšati stabilnost monosloja.¹³

2.6. Stearinska kiselina^{14,15}

Stearinska ili oktadekanska kiselina je zasićena masna kiselina koja se sastoji od 18 ugljikovih atoma, povezanih u ravni lanac. Sažeta strukturna formula stearinske kiseline je $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, a molekulska $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Dobiva se saponifikacijom iz životinjskih masti.

Na sobnoj temperaturi je u obliku bijelog, kristalnog, listićavog praha, masnog na opip, gustoće $0,941 \text{ g/cm}^3$ (pri 20°C). Topljivost u vodi joj je vrlo mala, $0,003 \text{ g/L}$ (20°C), ali je topljiva u organskim otapalima kao što su alkoholi, alkil acetati i fenili. Pri $69,3^\circ\text{C}$ tali se u prozirnu uljastu tekućinu, koja je zapaljiva kao i većina organskih spojeva. Vrelište joj je na temperaturi od 361°C .

Primjena stearinske kiseline temelji se na njenom bifunkcionalnom karakteru. Sastoji se od hidrofilne (polarne) glave koja je topiva u vodi i može biti pričvršćena na metalni kation te od hidrofobnog (nepolarnog) repa koji nije topiv u vodi, ali je topiv u organskim otapalima.



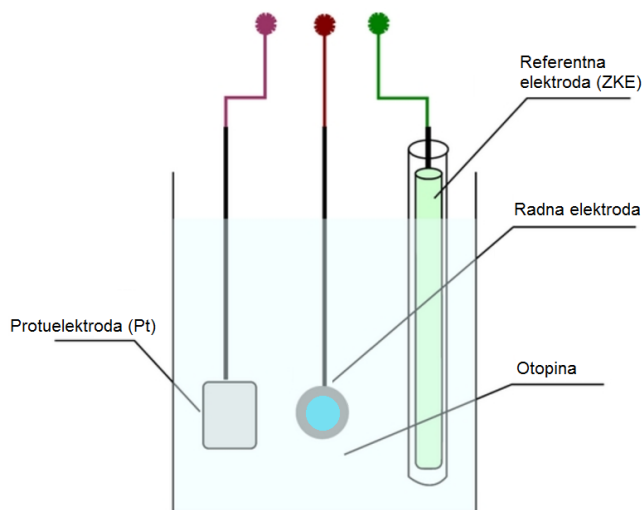
Slika 2. Prikaz bifunkcionalnog karaktera stearinske kiseline

Stearinska kiselina koristi se u proizvodnji deterdženata, sapuna i kozmetike, olovnih baterija, svijeća, ali i kao zaštitni premaz metalnog praha u pirotehnici.

2.7. Metode ispitivanja korozijskih svojstava

Zbog elektrokemijske prirode korozijskog procesa moguće je odrediti koroziju i njen intenzitet različitim elektrokemijskim mjernim tehnikama. Pri tome se razlikuju tehnike s istosmjernom strujom, DC-tehnike (eng. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom, AC-tehnike (eng. *alternating current technics*).⁸

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u nekom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Slika 3. prikazuje elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.



Slika 3. *Elektrokemijska ćelija*

Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj s pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Kada se potencijal programirano mijenja određenom brzinom, govori se o potenciodinamičkoj polarizaciji na kojoj se osniva više metoda za određivanje brzine korozije, primjerice Tafelova ekstrapolacija, određivanje polarizacijskog otpora i dr.

Korištenje elektrokemijskih tehnika koje za polarizaciju koriste istosmjernu struju dovodi do narušavanja ravnotežnog stanja sustava, što mijenja površinu metalne elektrode i njen okoliš.

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava. Zbog toga se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza.⁷

2.7.1. Linearna polarizacija

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto.⁸ Prema F. Mansfeldu je odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala linearan, a polarizacijski otpor (R_p) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (1):²

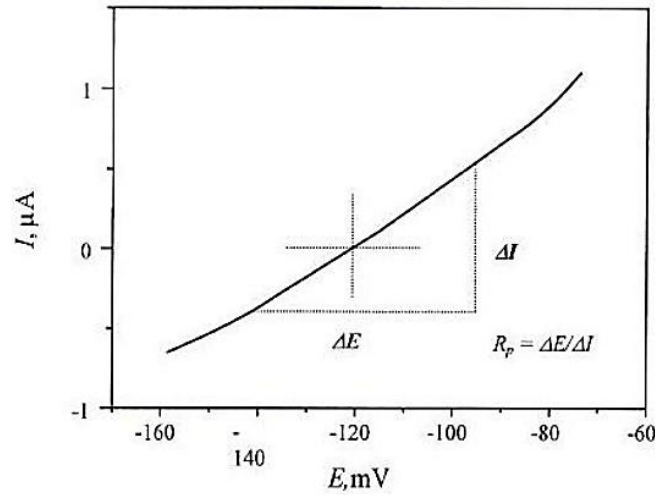
$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

R_p - polarizacijski otpor

S - površina radne elektrode (m^2)

E - potencijal (mV)

I - jakost struje (A)



Slika 4. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu²

Iz slike je vidljivo da se polarizacijski otpor određuje prema potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) u području polarizacije ± 25 mV. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala u mediju u kojem se nalazi.

Na temelju Wagner – Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala:²

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_a} \right] * \exp \left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (2)$$

I_{kor} – jakost korozijske struje (A);

E_{kor} – korozijski potencijal (mV);

b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca (mV dek^{-1})

M.Stern i A.L.Geary su postavili jednadžbu (3) koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:²

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

B iz prethodnog izraza može se izračunati prema jednadžbi (4):

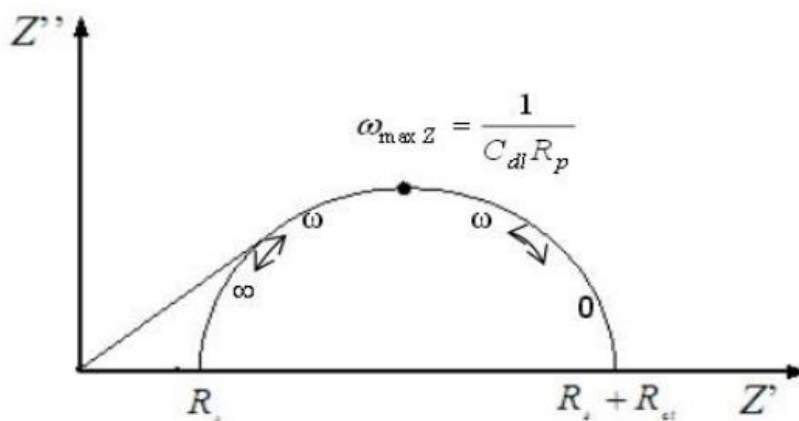
$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a b_k)} \quad (4)$$

2.7.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.² Kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa vrijedi jednadžba (5):

$$E = I * Z \quad (5)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazuju se Nyquistovim i Bodeovim dijagramima. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu, za svaku pobudnu frekvenciju. Iz slike 5. je vidljivo da je na višim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita, dok je na nižim frekvencijama uvjetovana otporom prijenosu naboja.¹⁶



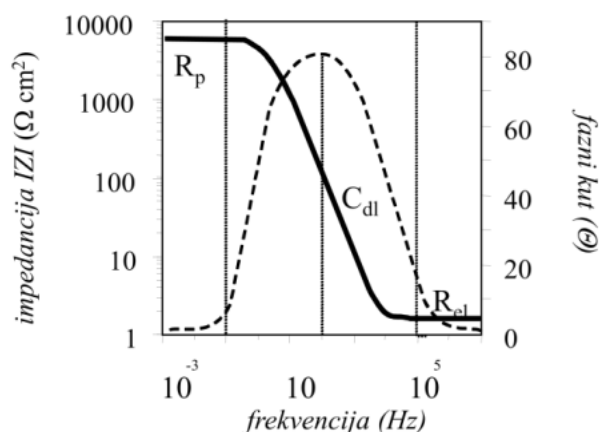
Slika 5. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav¹⁶

određivanjem R_p Iz odnosa:

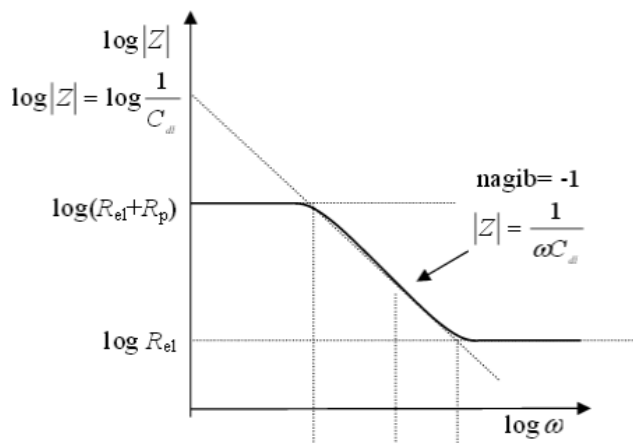
$$j_{korr} = \frac{B}{R_p} \quad (6)$$

može se odrediti gustoća korozijske struje ukoliko su poznati B i vrijednost R_p (polarizacijski otpor). Bodeov dijagram je daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije Z i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije f .

Na slici 6. je prikazan Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, a pri višim frekvencijama otpor elektrolita, dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije.



Slika 6. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav¹⁶



Slika 7. Određivanje R_p i C_{dl} za jednostavni elektrokemijski sustav¹⁶

Iz prikaza sa slike 7 . može se odrediti otpor elektrolita, polarizacijski otpor i kapacitet dvosloja. Kapacitet dvosloja se određuje na frekvenciji 0,16 Hz pomoću jednačbe (7):

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (7)$$

C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja

Otpor elektrolita očitava se iz donjeg platoa koji se nalazi na području više frekvencije, a suma otpora elektrolita i polarizacijskog otpora se očitava iz višeg platoa na području niže frekvencije

2.7.3. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednačbi, koja je temeljna jednačba elektrokemijske kinetike. Jednačba opisuje ukupnu struju koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:²

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

gdje je: j gustoća struje [Am^{-2}]

j_0 gustoća struje izmjene [Am^{-2}]

F Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

R opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

η prenapon, $\eta = E - E_0$ [mV]

T termodinamička temperatura [K]

z broj elektrona

α koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona ubrzava se reakcija oksidacije, a usporava se reakcija redukcije. Kad je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler-Volmerova jednačba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (9)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

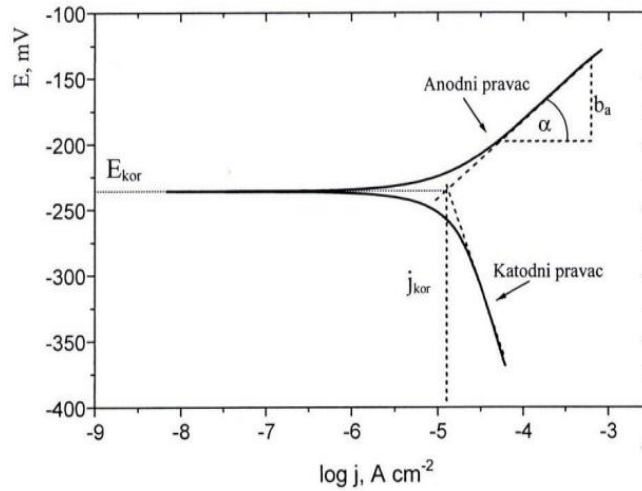
$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (10)$$

i može se pisati u sljedećem obliku:

$$\eta = a + b \log j \quad (11)$$

Analogan izraz dobiva se i u slučaju visokog katodnog prenapona. Dobivene jednačbe nazivaju se jednačbe anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala u odnosu na korozijski potencijal prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E-\log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} , kao što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Princip Tafelove ekstrapolacije²

Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} (μAcm^{-2}) te poznate ekvivalentne mase materijala EW i gustoće materijala ρ (gcm^{-3}) prema normi ASTM G 102 – 89 izračunava se brzina korozije (BK) prema izrazu (12):¹⁷

$$BK = K_1 \frac{j_{kor}}{\rho} EW [\text{mm/god}] \quad (12)$$

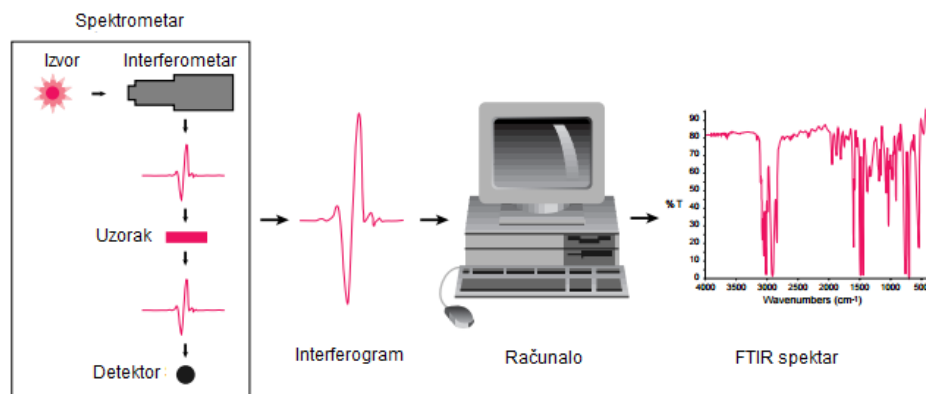
2.8. Karakterizacija površine

2.8.1. Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom signala¹⁸

Infracrvena spektroskopija je jedna od metoda koja se koristi prilikom analize površinskih karakteristika samoorganizirajućih monoslojeva. Temelji se na propuštanju infracrvenog zračenja kroz uzorak, pri čemu se dio zračenja apsorbira, a dio propušta, tj. transmitira. Dobiveni spektar je jedinstven i karakterističan za pojedini uzorak te prikazuje apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog uzorka.

Osnovna karakteristika infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) je osjetljivost na funkcionalne skupine te se to svojstvo koristi za identifikaciju nepoznatog materijala. Funkcionalne skupine u molekuli zbog utjecaja infracrvenog zračenja vibriraju, rotiraju i dolaze u interakcije sa drugim atomima molekule, te na taj način daju jedinstveni ali kompleksni IR spektar za svaku od tih skupina. U literaturi se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih linija za pojedine funkcionalne skupine, koje pomažu pri identifikaciji nepoznatog uzorka. Zračenje pojedine frekvencije može biti apsorbirano od više funkcionalnih skupina, ali svaka skupina ima više karakterističnih apsorpcijskih područja. Kako bi se moglo odrediti o kojoj se skupini radi, potrebno je analizirati cijelo spektralno područje.

FTIR uređaj općenito se sastoji od spektrometra i računala, kao što je prikazano na slici 9. U spektrometru izvor emitira infracrveno zračenje koje se fokusira na interferometar sačinjen od nekoliko dijelova: razlagača zraka i dva zrcala od kojih je jedno pomično, a jedno nepomično. Emitirana zraka prolazi kroz uzorak, koji pri tome apsorbira neke frekvencije, a signal ulazi u detektor. Kao rezultat ponavljanja dobije se interferogram, koji se potom obrađuje algoritmom Fourierove transformacije signala (matematička operacija kojom se odvajaju pojedine apsorpcijske frekvencije iz interferograma). Na kraju se kao rezultat dobije FTIR spektar.



Slika 9. Shematski prikaz dijelova Fourier transformacijskog spektrometra¹⁹

FTIR je nedestruktivna metoda i prikladna je za snimanje u širokom spektralnom području sa visokom točnošću valnih brojeva.

2.8.2. Goniometrija – kontakti kut^{20,21}

Goniometar je uređaj koji služi za određivanje površinskih karakteristika ispitivanih uzoraka, pri čemu se mjeri kontakti kut testnih polarnih ili nepolarnih kapljevina. Mjerenje kontaktnog kuta je važan parametar karakterizacije površine. U praksi se najčešće mjeri hidrofbnost čvrste površine pri čemu se dobiva informacija o vlaženju, koja može poslužiti za procjenu kvalitete formiranog monosloja i u kontroliranju adhezije stanica na površinu. Poznavajući vrijednost kontaktnog kuta moguće je izračunati slobodnu energiju površine.

Granica razdvajanja hidrofbnih od hidrofilnih površina je kut od 90°. Ukoliko je kontakti kut između kapljevine i čvrste površine veći od 90° površina je hidrofbna. Razlog hidrofbnosti je adsorpcija polarne glave molekule, na površinu dok je nepolarna grupa repa koja uvjetuje modifikaciju površine okrenuta slobodno u prostor.

Ukoliko su dobro uređeni, SAM-ovi će tvoriti hidrofbnu površinu jer će se na njoj nalaziti metilna skupina koja je sama po sebi hidrofbna te smanjuje površinsko vlaženje. Loše uređeni SAM-ovi osim metilne skupine (CH₃) na površini imaju i metilensku skupinu (CH₂), koja povećava vlaženje i time smanjuje kontakti kut.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema otopine

U ovom radu korištena je otopina stearinske kiseline koncentracije 10^{-2} M sa etanolom kao otapalom.

3.2. Priprema radnih elektroda

U ovom radu korištene su elektrode izrađene od nehrđajućeg čelika SS 316L te legure bakra i nikla u kojoj je omjer pojedinih metala 70:30.

Iz metalnih šipki izrezani su uzorci debljine 0,5 cm na čiju poledinu je zalemljena bakrena žica. Pripremljeni uzorci su zatim stavljeni u prikladne kalupe i zaliveni su dvokomponentnom epoksidnom smolom. Izložena površina na kojoj se provode elektrokemijska istraživanja za uzorak nehrđajućeg čelika iznosi $1,13 \text{ cm}^2$, a za uzorak legure bakra i nikla iznosi $1,33 \text{ cm}^2$.



Slika 10. Priprema radnih elektroda

Površina tako pripremljenih uzoraka mora se pripremiti za formiranje monosloja. Kako se proučava utjecaj hrapavosti površine pripremljene su tri vrste uzoraka različite hrapavosti:

- a) brušenjem brusnim papirom finoće 80
- b) brušenjem brusnim papirima finoće 80, 240, 400, 800, 1200, 2500
- c) brušenjem brusnim papirima finoće 80, 240, 400, 800, 1200, 2500 i poliranje glinicom (Al_2O_3) veličine čestica $0,1 \mu\text{m}$

Uzorci finoće 80 imaju najhrapaviju površinu koja se osjeti na dodir, dok uzorci polirani glinicom imaju zrcalno glatku površinu.



Slika 11. *Uređaj za poliranje Buehler Meta Serv 250 Grinder - Polisher*

Nakon brušenja i poliranja uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji u vremenu od jedne minute. Potom su isprani vodovodnom i redestiliranom vodom te su stavljeni na sušenje.



Slika 12. *Ultrazvučna kupelj*

3.3. Formiranje monosloja

Kako bi se pospješilo formiranje monosloja stearinske kiseline na metalnoj površini, najprije se na metalu mora stvoriti sloj oksida.

Uzorci nehrđajućeg čelika ostavljaju se 72h na temperaturi od 24°C, a CuNi elektrode se stavljaju u peć na 24h pri temperaturi od 80°C kako bi nastao oksidni sloj.



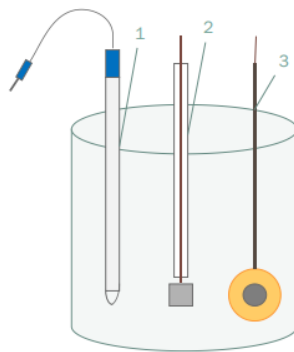
Slika 13. *Peć za sušenje*

Nakon stvaranja oksidnog sloja na metalnoj površini, potrebno je formirati monosloj. Adsorpcija stearinske kiseline na oksidirane površine nehrđajućeg čelika i CuNi legure provodi se uranjanjem uzoraka okomito u čašu kojoj se nalazi ranije pripremljena otopina. Adsorpcija za oba metala traje 20h pri temperaturi od 40°C i provodi se u peći. Formiranje monosloja završava sušenjem uzoraka koje traje 5 h pri temperaturi od 50°C.

3.4. Korozijska ispitivanja

3.4.1. Elektrokemijska ispitivanja

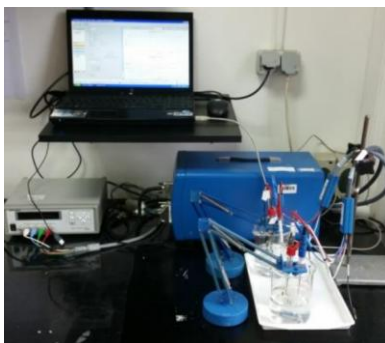
Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji (slika 14.) sa zasićenom kalomel elektrodom kao referentnom elektrodom, platinskom elektrodom kao protuelektrodom i radnom elektrodom od nehrđajućeg čelika ili legure bakra i nikla.



Slika 14. Shematski prikaz troelektrodne ćelije: 1 – referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda), 2 – platinska protuelektroda i 3 – radna elektroda

Elektrokemijskom mjerenju prethodi uranjanje uzoraka u 3%-tnu otopinu NaCl-a na 45 minuta radi uspostavljanja konstantne vrijednosti potencijala otvorenog kruga. Od tehnika s izmjeničnom strujom provođena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i tehnike s istosmjernom strujom polarizacijom u uskom i širokom području potencijala. Za uzorke od nehrđajućeg čelika polarizacijski otpor (R_p) očitavan je iz grafičkih prikaza elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provede se pri korozijskom potencijalu, E_{kor} , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, s amplitudom pobude ± 10 mV. Brzina polarizacije kod DC tehnika iznosila je 0,166 mV/s, dok se područje potencijala kretalo, ovisno o metodi: ± 25 mV za metodu linearne polarizacije, od -150 do +300 mV za metodu Tafelove ekstrapolacije kod nehrđajućeg čelika, odnosno ± 150 mV za metodu Tafelove ekstrapolacije kod legure bakra i nikla, od potencijala otvorenog kruga. Sva elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu BioLogic SP-300.



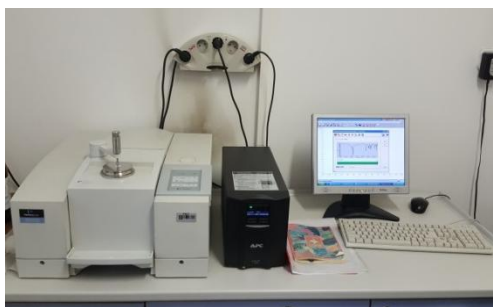
Slika 15. Uređaj za provođenje korozijskih ispitivanja potenciostat BioLogic SP-300

3.4.2. Analiza površine

Osim elektrokemijskih mjerenja provedene su i metode analize površine, FTIR spektroskopija s kojom se promatra uređenost monosloja i metoda određivanja kontaktnog kuta s kojom se određuje stupanj vlaženja površine.

3.4.2.1. Infracrvena spektroskopija s Furierovim transformacijama

Provedene su analize netretiranih i tretiranih uzoraka nehrđajućeg čelika SS 316L na uređaju Perkin-Elmer Spectrum One. Uzorci elektroda pripremljeni su na ranije opisani način u poglavljima 3.2. i 3.3.



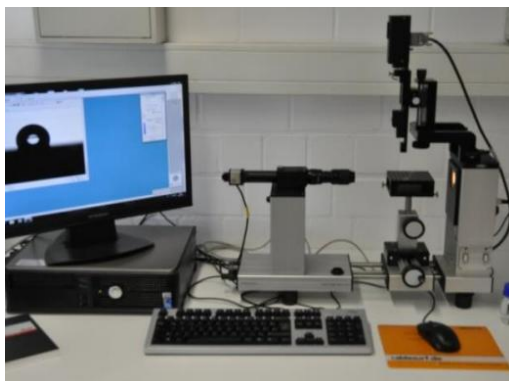
Slika 16. *FTIR uređaj Perkin-Elmer Spectrum One*

Uzorci su ispirani etanolom kako bi na površini zaostale samo čvrsto vezane (kemisorbirane) molekule stearinske kiseline. Prije svakog mjerenja površina prizme očišćena je acetonom, nakon čega je provedeno snimanje spektra pozadine kako bi se uklonile moguće smetnje od otapala ili zaostalih onečišćenja.

Područje mjerenja uzoraka iznosilo je od 4000 do 650 cm^{-1} , sa rezolucijom od 0.5 cm^{-1} . Nakon snimanja pojedinih spektara, interferogrami su se dodatno obrađivali korekcijom osnovne linije.

3.4.2.2. Goniometrija - kontakti kut

Provedena su mjerenja kontaktnog kuta netretiranih i tretiranih uzoraka nehrđajućeg čelika SS 316L na goniometru DataPhysics Contant Angle System OCA 20 koristeći vodu kao testnu kapljevinu. Uzorci elektroda pripremljeni su na ranije opisani način u poglavljima 3.2. i 3.3.



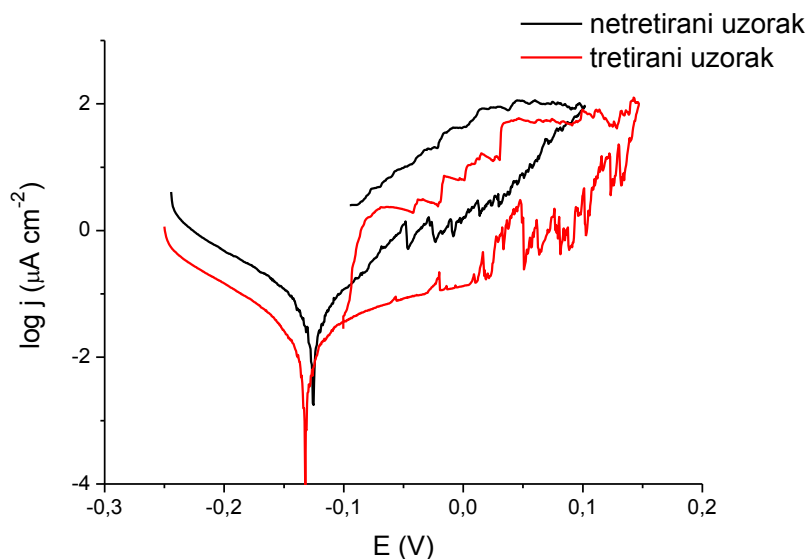
Slika 17. Goniometrar DataPhysics Contant Angle System OCA 20

3.5. Ispitivani uzorci

OZNAKA	ZNAČENJE
SS 80	Uzorak nehrđajućeg čelika brušen do finoće 80
SS 2500	Uzorak nehrđajućeg čelika brušen do finoće 2500
SS GLINICA	Uzorak nehrđajućeg čelika poliran glinicom
CuNi 80	Uzorak legure bakra i nikla brušen do finoće 80
CuNi 2500	Uzorak legure bakra i nikla brušen do finoće 2500
CuNi GLINICA	Uzorak legure bakra i nikla poliran glinicom

4. REZULTATI

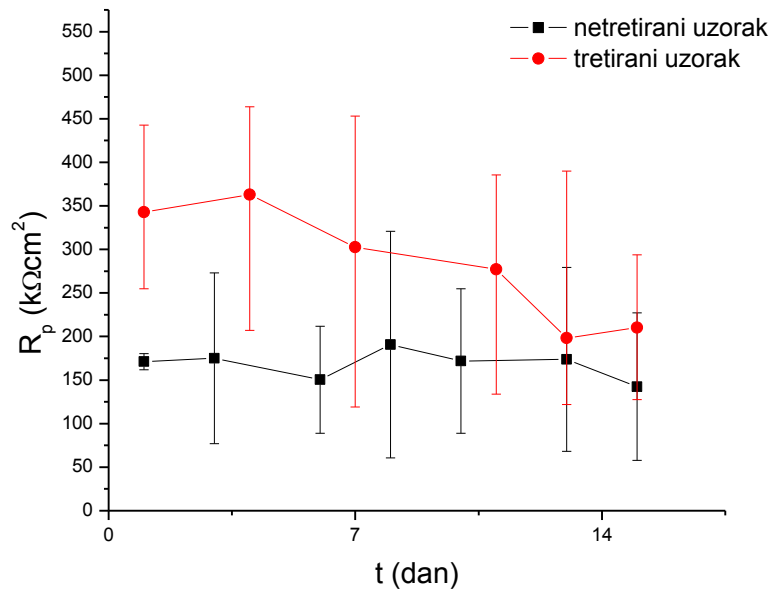
4.1 Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za nehrđajući čelik



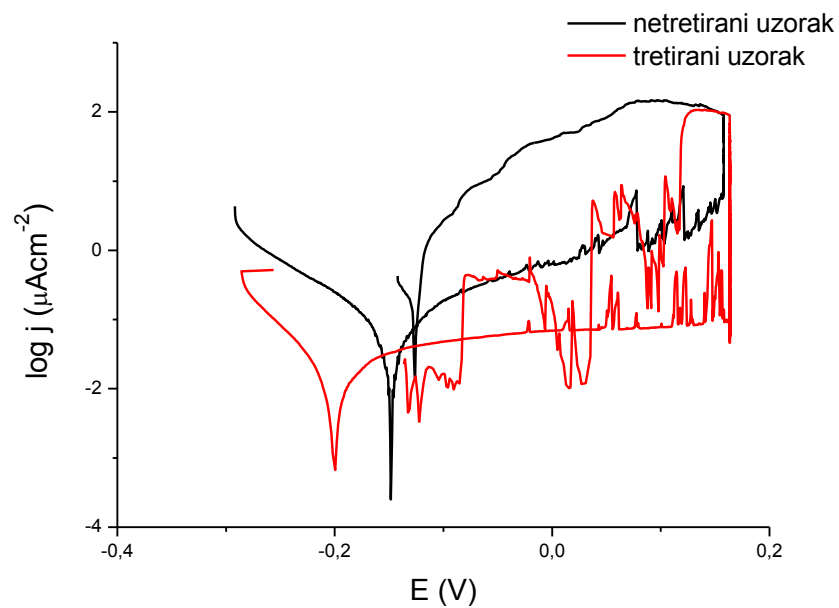
Slika 18. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke SS 80

Tablica 1. Korozijski parametri za netretirani i tretirani uzorak SS 80 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije. Gustoća struje pasivacije očitana je pri potencijalu od 0V.

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_c$ (mV/ dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)	j_{pas} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
SS 80 (netretirani)	-125,8	0,046	65,1	60,6	0,00108	1,578
SS 80 (tretirani)	-132,3	0,020	124,3	75,6	0,00047	0,133



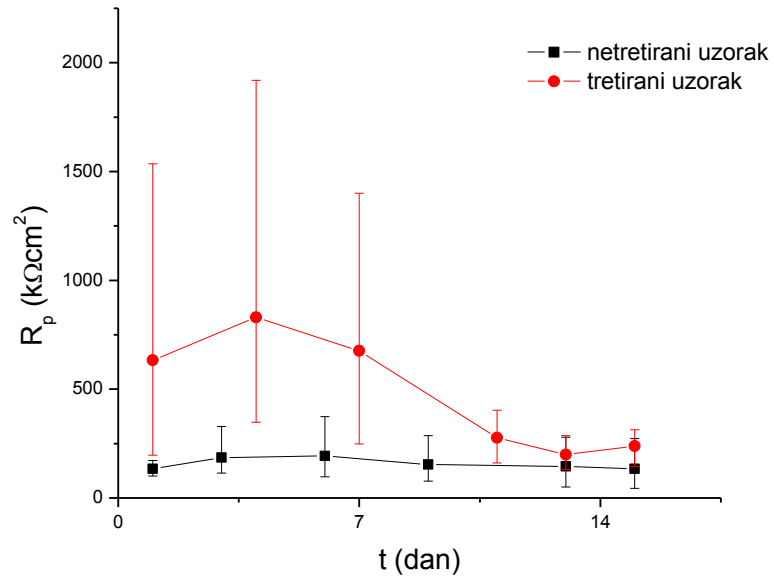
Slika 19. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% otopini NaCl-a za netretirani i tretirani uzorak SS 80



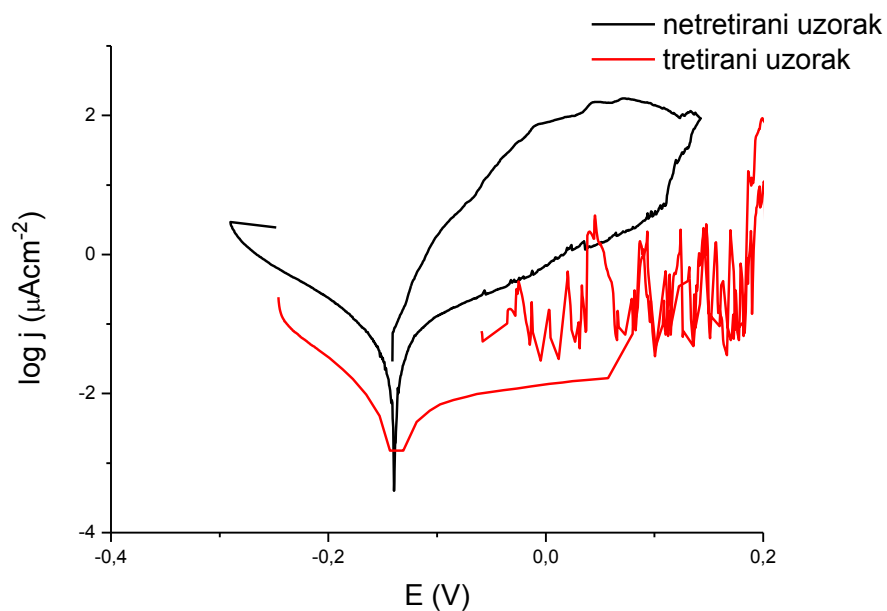
Slika 20. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke SS 2500

Tablica 2. Korozijski parametri za netretirani i tretirani uzorak SS 2500 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije. Gustoća struje pasivacije očitana je pri potencijalu od 0V.

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	b_k (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)	j_{pas} ($\mu A\ cm^{-2}$)
SS 2500 (netretirani)	-148,319	0,079	131,2	105,6	0,00186	0,647
SS 2500 (tretirani)	-199,767	0,015	148,4	66,6	0,00035	0,068



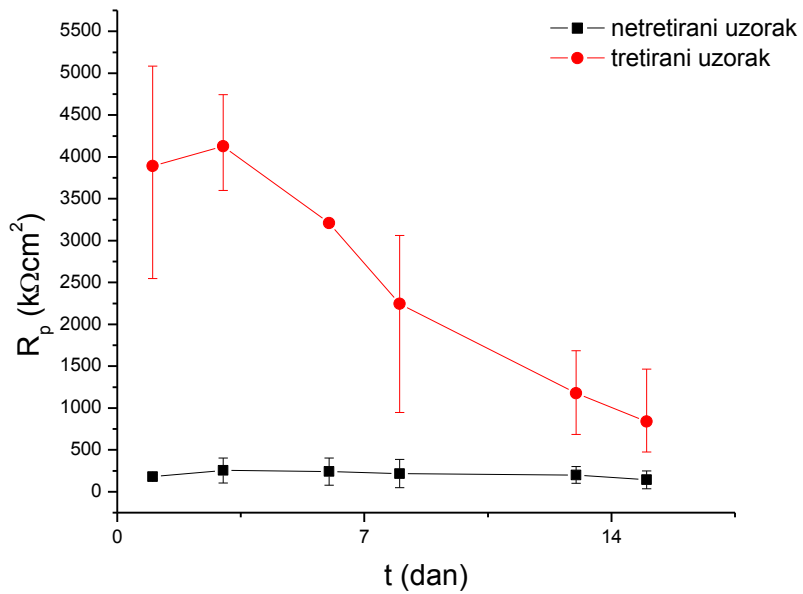
Slika 21. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% otopini NaCl-a za netretirani i tretirani uzorak SS 2500



Slika 22. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke SS GLINICA

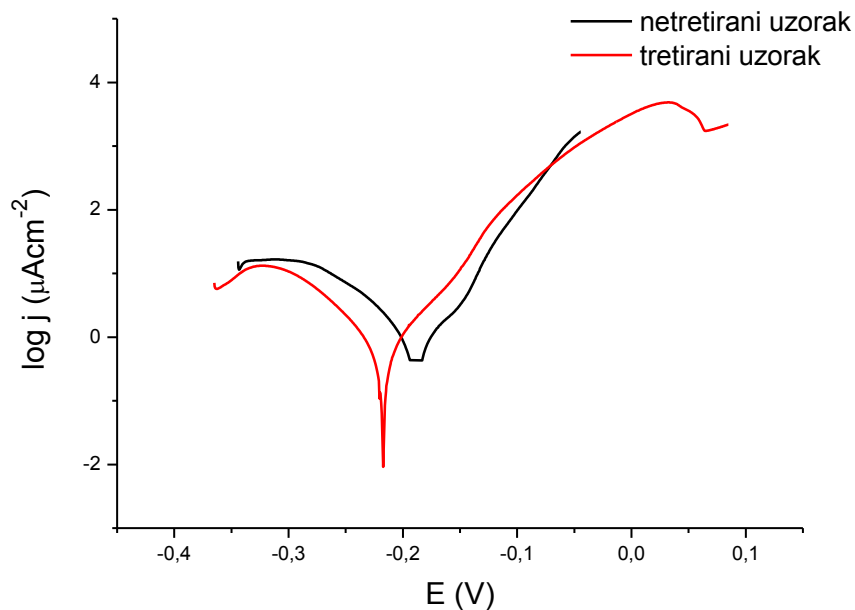
Tablica 3. Korozijski parametri za netretirani i tretirani uzorak SS GLINICA dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije. Gustoća struje pasivacije očitana je pri potencijalu od 0V.

Uzorak	$E_{\text{kor}} \text{ (mV)}$	$j_{\text{kor}} \text{ (}\mu\text{A cm}^{-2}\text{)}$	$b_a \text{ (mV dek}^{-1}\text{)}$	$-b_k \text{ (mV dek}^{-1}\text{)}$	BK (mm god ⁻¹)	$j_{\text{pas}} \text{ (}\mu\text{A cm}^{-2}\text{)}$
SS GLINICA (netretirani)	-139,882	0,062	134,6	105,4	0,00146	0,673
SS GLINICA (tretirani)	-137,348	0,006	378,9	84,5	0,00014	0,014



Slika 23. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% otopini NaCl-a za netretirani i tretirani uzorak SS GLINICA

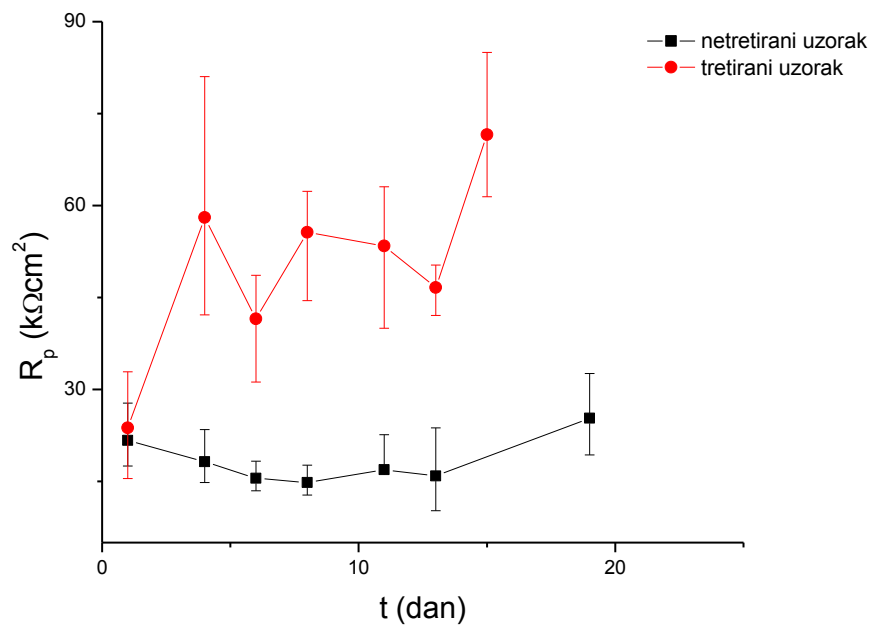
4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za leguru bakra i nikla



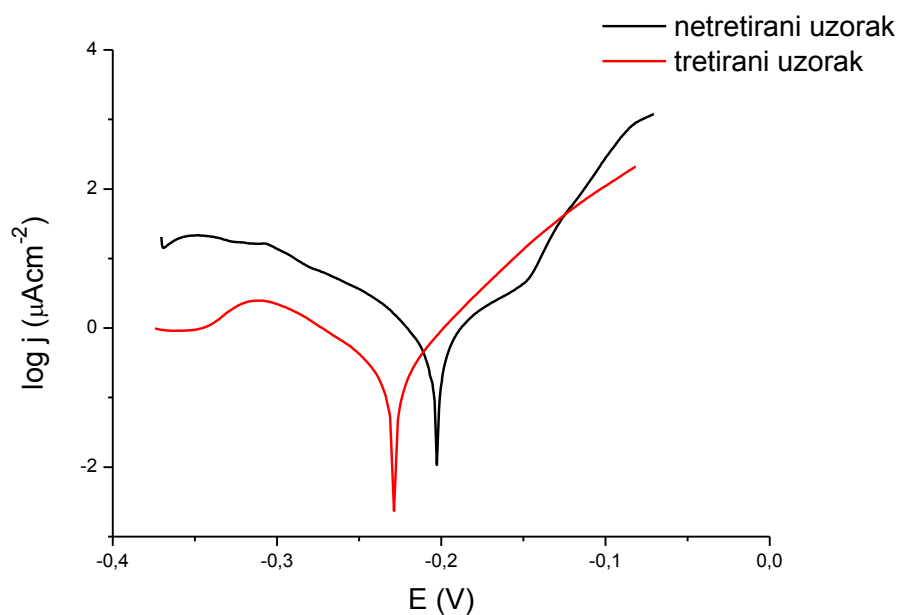
Slika 24. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke CuNi 80

Tablica 4. Korozijski parametri za netretirani i tretirani uzorak CuNi 80 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_c$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
CuNi 80 (netretirani)	-184,449	0,822	40,9	67,2	0,0141
CuNi 80 (tretirani)	-217,099	0,564	52,5	56,1	0,0096



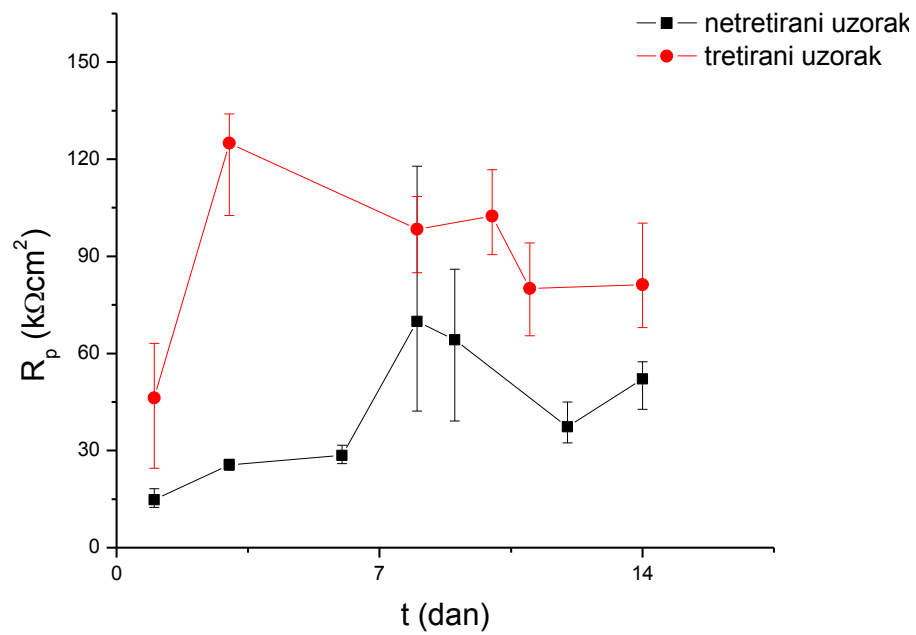
Slika 25. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% otopini NaCl-a za netretirani i tretirani uzorak CuNi 80



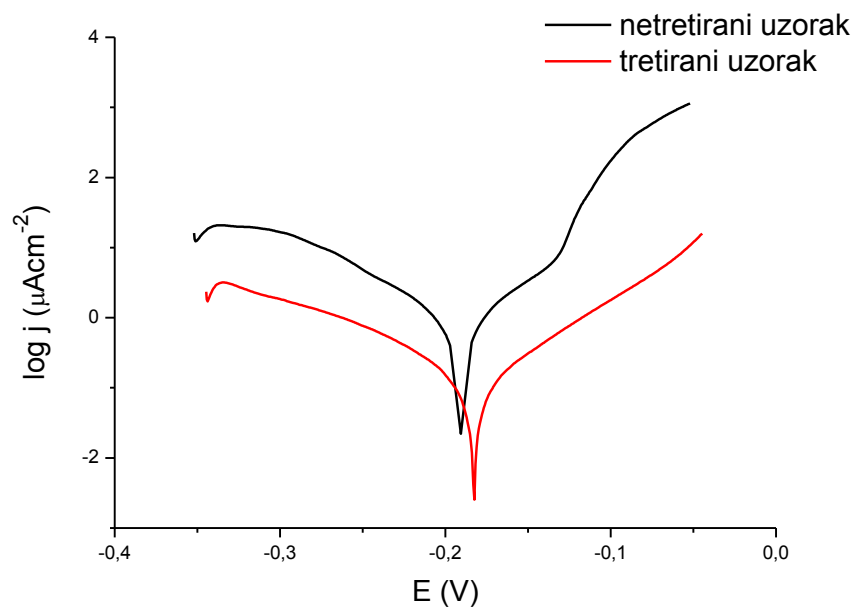
Slika 26. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke CuNi 2500

Tablica 5. Korozijski parametri za netretirani i tretirani uzorak CuNi 2500 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
CuNi 2500 (netretirani)	-201,5	0,847	74,3	61,6	0,0145
CuNi 2500 (tretirani)	-228,784	0,244	45,7	71,8	0,0042



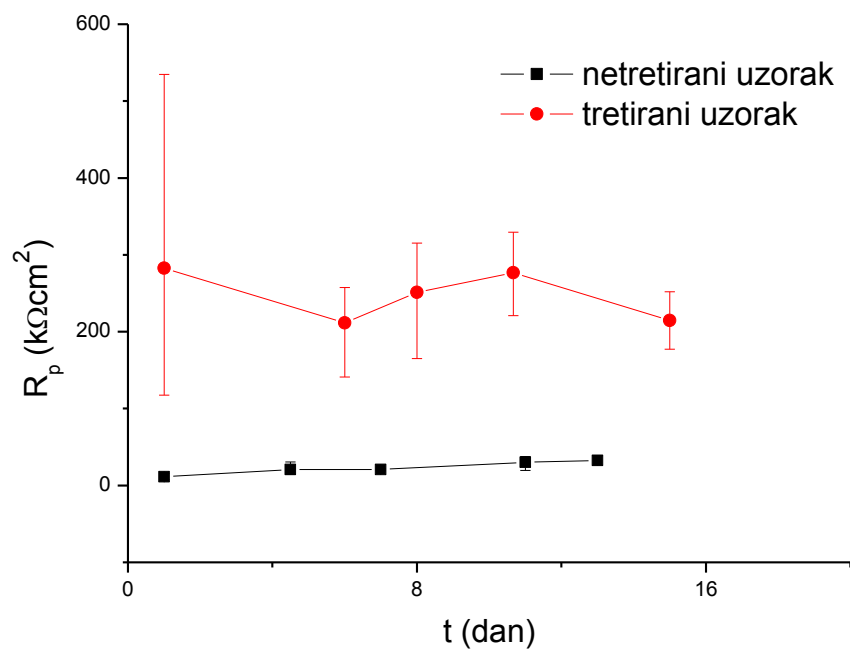
Slika 27. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% otopini NaCl-a za netretirani i tretirani uzorak CuNi 2500



Slika 28. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke CuNi GLINICA

Tablica 6. Korozijski parametri za netretirani i tretirani uzorak CuNi GLINICA dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

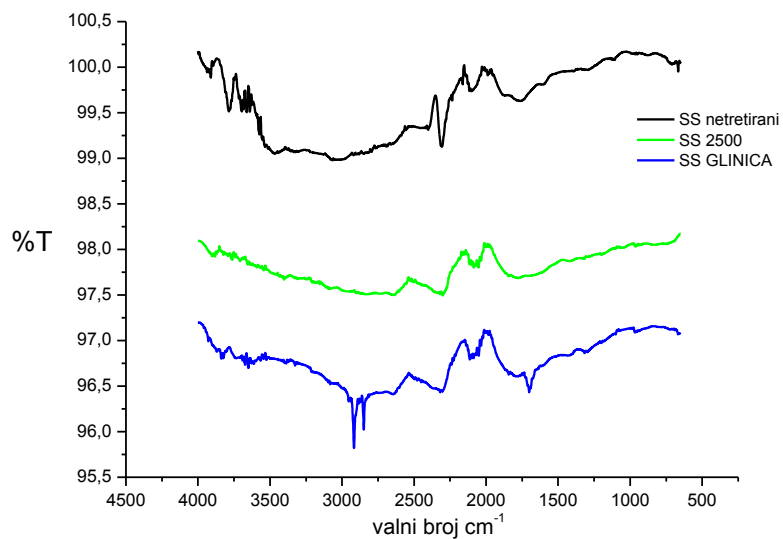
Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
CuNi GLINICA (netretirani)	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,0196
CuNi GLINICA (tretirani)	-180,0	0,133	70,0	94,0	0,0023



Slika 29. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% otopini NaCl-a za netretirani i tretirani uzorak CuNi GLINICA

4.3. Rezultati ispitivanja površinskih svojstava nehrđajućeg čelika

4.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furierovim transformacijama



Slika 30. FTIR-ATR spektar netretiranog SS uzorka i tretiranih SS uzoraka brušenih do finoće 2500 i poliranih do glinice

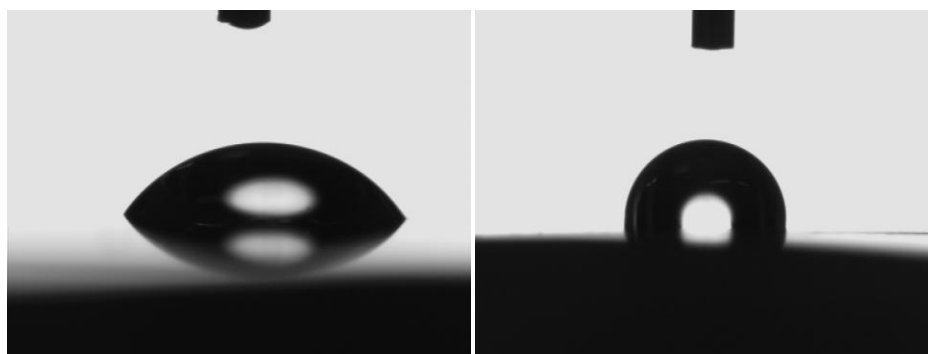
4.3.2. Kontaktni kut

Tablica 7. Vrijednosti kontaktnih kutova vode za netretirane uzorke nehrđajućeg čelika SS 316L

Uzorak	Vrijednost kontaktnog kuta /°
SS 80 netretirani	74 ± 7
SS 2500 netretirani	72 ± 1
SS GLINICA netretirani	59 ± 11

Tablica 8. *Vrijednosti kontaktnih kutova vode za uzorke nehrđajućeg čelika SS 316L tretiranih stearinskom kiselinom koncentracije 10^{-2} M*

Uzorak	Vrijednost kontaktnog kuta /°
SS 80 tretirani	104 ± 3
SS 2500 tretirani	105 ± 3
SS GLINICA tretirani	109 ± 9



Slika 30. *Kontaktni kut na netretiranom i tretiranom uzorku nehrđajućeg čelika poliranog glinicom*

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj hrapavosti površine na pripremu samoorganizirajućih monoslojeva na površini nehrđajućeg čelika te legure bakra i nikla u svrhu zaštite od agresivnog korozijskog djelovanja morske vode. Samoorganizirajući monosloj činile su molekule stearinske kiseline. Metoda kojom je stearinska kiselina nanošena na metalne površine bila je uranjanje u otopinu stearinske kiseline koncentracije 10^{-2} M u 96%-tnom etanolu.

Uzorci pojedinog materijala, pripremani su isti način, odnosno u identičnim uvjetima oksidacije, adsorpcije i sušenja te na kraju i ispitivanja, kako bi se mogao promatrati utjecaj hrapavosti na krajnji rezultat. Iz grafičkih prikaza koji pokazuju ovisnost polarizacijskog otpora (R_p) o vremenu, za oba metala, može se primijetiti kako su vrijednosti polarizacijskog otpora tretiranih uzoraka kroz duži vremenski period veće od netretiranih, bez obzira na hrapavost površine. Time se potvrđuje da samoorganizirajući monosloj stearinske kiseline štiti metalnu površinu.

Cilj ovog rada bilo je utvrditi u kolikoj mjeri hrapavost metalne površine utječe na uređenost monosloja, a samim time i zaštitu metala. Kod obje ispitivane legure najfinije obrađena površina (glinica) sa slojem stearinske kiseline pokazala najveće inicijalne vrijednosti polarizacijskog otpora kao i nakon nekoliko dana, što upućuje na izvrsnu uređenost i gusto pakiranje monosloja. S porastom hrapavosti površine (2500 i 80) došlo je do smanjenja inicijalne vrijednosti polarizacijskog otpora, kao i u vremenu izlaganja kloridnom mediju. Moguće objašnjenje ove pojave je da se molekule stearinske kiseline na hrapavim površinama nisu mogle posložiti na odgovarajući način i tako stvoriti uređeniji sloj. Fizička slika površine onemogućava pravilan raspored molekula što dovodi do nastanka defekata u filmu. Grafički prikazi polarizacijskih krivulja u širokom području potencijala dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za oba metalna materijala pokazuju manje vrijednosti gustoće korozijske struje tretiranih uzoraka u odnosu na netretirane uzorke. Gustoće korozijskih struja smanjene su kod svih razina hrapavosti. Dok se korozijska otpornost netretiranih uzoraka ne mijenja značajno s hrapavošću, kod tretiranih uzoraka korozijska struja opada s opadanjem hrapavosti površine. Kod nehrđajućeg čelika film stearinske kiseline smanjuje i katodne struje stvarajući barijeru difuziji kisika do površine metala kao i anodne struje stabilizacijom pasivnog filma što se vidi kroz značajno smanjenje struje pasivacije kod tretiranih uzoraka. Za leguru bakra i nikla zaštitni sloj stearinske

kiseline značajno smanjuje katodne struje kod svih hrapavosti, dok su anodne struje smanjenje samo kod površina tretiranih glinicom.

Analiza površinskih karakteristika provedena je za nehrđajući čelik. Iz spektara dobivenih infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama može se vidjeti kako je kod metalne površine polirane sa glinicom stvoren kompaktan i stabilan monosloj stearinske kiseline. To potvrđuju karakteristični pikovi funkcionalnih skupina stearinske kiseline koji su vidljivi samo kod uzorka poliranog sa glinicom.

Provedena su i mjerenja kontaktnog kuta za netretirane i tretirane uzorke nehrđajućeg čelika. Vrijednosti kontaktnog kuta za netretirane uzorke su manje od 90° što ukazuje na vlaženje površine metala, dok su za tretirane uzorke redovito veći od 90° što ukazuje da je površina postala hidrofobna. Uzorak poliran sa glinicom pokazuje najveću vrijednost kontaktnog kuta što još jednom potvrđuje uredenost monosloja.

6. ZAKLJUČAK

Samoorganizirajući monoslojevi predstavljaju ekološki i ekonomski prihvatljivu metodu zaštite metala od djelovanja prvenstveno morskog korozijskog okoliša bez dodatnog onečišćivanja. Ovim radom pobliže je utvrđena ovisnost hrapavosti površine nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla na formiranje monoslojeva stearinske kiseline. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da kompaktni i stabilni monoslojevi nastaju na zrcalno glatkim metalnim površinama te time uvjetuju dugotrajnu zaštitu. Kod hrapavih površina stupanj uređenosti monosloja je manji, a time je i zaštita od korozijskog djelovanja morske vode manja. Zaključno, što je hrapavost površine manja, stupanj zaštite od korozije u morskom mediju je veći.

7. LITERATURA

1. Kožuh S., Specijalni čelici – skripta, Sisak 2010.
2. Stupnišek - Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007
3. Klassert A., Tikana L., Copper-nickel alloys- an overview, Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2007.
4. CopperDevelopmentAssociation,
https://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/Copper_NickelAlloys_PropertiesandApplications_12007_.pdf , Copper - nickel alloys, properties and applications, 1982.
5. Esih, I. ; Dugi, Z. : Tehnologija zaštite od korozije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1992.
6. E. D. Goldberg, Composition of seawater, John Willey & Sons, USA, 2000
7. B. Jarić, A. Rešetić, Korozija – elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
8. Juraga I., Alar V., Stojanović I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
9. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers / Chem. Rev. 96, 1996., 1533-1554
10. Abohalkuma, T., Shawish, F., Telegdi, J. Phosphonic acid derivatives used in self assembled layers against metal corrosion. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 3, 151-159 (2014).
11. Felhosi, I., Telegdi, J., Palinkas, G., Kalman, E. Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochim. Acta* 47, 2335-2340 (2002)
12. Whitesides, G. M., Ferguson, G. S., Allara, D., Scherson, S., Speaker, L., Ulman, A. Organized molecular assemblies. *Critical Reviews in Surface Chemistry* 3, 49-65 (1993).
13. Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., Zuilhof, H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 6322-6356 (2014).
14. Stearic acid. Wikipedia. Dostupno na: http://en.wikipedia.org/wiki/stearic_acid
15. .Stearic acid. Encyclopedia Britannica. www.britannica.com/science/stearic-acid
16. Otmačić Ćurković H., Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, FKIT, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2008.

17. ASTM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, Annual Book of ASTM Standards, pdf. 7 str.
18. Günzler, H., Gremlich, H. U. *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*. 41-43, 53-59, 101-104 (Školska knjiga, 2006).
19. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermo Nicolet Corporation, 2001. URL: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
20. Y. Yuan, T. Randall Lee, Chapter 1, Contact Angle and Wetting Properties, in. Surface Science Techniques, Ed. G. Bracco, B. Holst, Vol. 51, 2013.
21. M. Leskovic, Karakterizacija površine, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni materijali FKIT, Zagreb, 2014./2015.

ŽIVOTOPIS

Mario Petričević rođen je 28.05.1993. godine u Slavonskom Brodu. Osnovnu školu pohađao je u rodnim Divoševcima te potom u Donjim Andrijevcima. Daljnje školovanje nastavio je u Gimnaziji Matija Mesić, smjer Opća gimnazija. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisao je 2012. godine, smjer Kemija i inženjerstvo materijala.